

# EUROPEAN PATENT OFFICE

## Patent Abstracts of Japan

PUBLICATION NUMBER : 03147268  
PUBLICATION DATE : 24-06-91

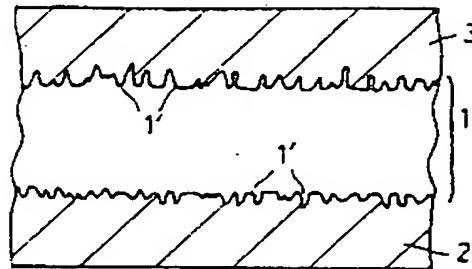
APPLICATION DATE : 31-10-89  
APPLICATION NUMBER : 01283882

APPLICANT : SANYO ELECTRIC CO LTD;

INVENTOR : SAITO TOSHIHIKO;

INT.CL. : H01M 8/02 H01M 4/86 H01M 8/12

TITLE : SOLID ELECTROLYTE FUEL CELL



**ABSTRACT :** PURPOSE: To increase close adhesion of an electrolyte plate to each electrode, and to restrain the shrinkage of a fuel electrode, so as to prevent decrease in electrode reaction area by forming fine irregularities on the interface of the electrolyte plate in contact with each electrode by etching treatment in advance.

CONSTITUTION: Fine irregularities 1' having sizes of several  $\mu\text{m}$  to  $10\mu\text{m}$  are formed on the interface of an electrolyte plate 1 in contact with an oxidizing agent electrode plate 2 and a fuel electrode 3 by etching treatment in advance. The close adhesion of the electrolyte plate 1 to each of the electrodes 2, 3 is increased by the fine irregularities 1' formed by etching the electrolyte plate itself, and the reaction interface is enlarged. The shrinkage of the fuel electrode 3 in the interface direction caused by the operation in the reducing atmosphere at high temperature is controlled and decrease in electrode reaction area can be prevented.

COPYRIGHT: (C)1991,JPO&Japio

## ⑭ 公開特許公報 (A)

平3-147268

⑮ Int. Cl.

H 01 M 8/02  
4/86  
8/12

識別記号

M 9062-5H  
T 7623-5H  
9062-5H

⑯ 公開 平成3年(1991)6月24日

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全3頁)

⑭ 発明の名称 固体電解質燃料電池

⑭ 特 願 平1-283882

⑭ 出 願 平1(1989)10月31日

⑭ 発 明 者	秋 山 幸 德	大阪府守口市京阪本通2丁目18番地	三洋電機株式会社内
⑭ 発 明 者	石 田 登	大阪府守口市京阪本通2丁目18番地	三洋電機株式会社内
⑭ 発 明 者	村 上 修 三	大阪府守口市京阪本通2丁目18番地	三洋電機株式会社内
⑭ 発 明 者	齋 藤 俊 彦	大阪府守口市京阪本通2丁目18番地	三洋電機株式会社内
⑭ 出 願 人	三洋電機株式会社	大阪府守口市京阪本通2丁目18番地	
⑭ 代 理 人	弁理士 西野 卓嗣	外2名	

## 明細書

## 1. 発明の名称

固体電解質燃料電池

## 2. 特許請求の範囲

① シルコニアを主体とする固体電解質板各面に、ニッケルーシルコニアサーメットよりなる燃料極とペロブスカイト型酸化物よりなる酸化剤極とを形成してなる燃料電池において、前記電解質板の前記各極と接する界面に予めエッチング処理により数μ乃至数10μの微細な凹凸を形成したことを持つ固体電解質燃料電池。

## 3. 発明の詳細な説明

## (イ) 産業上の利用分野

本発明は高温固体電解質燃料電池に関するものである。

## (ロ) 従来の技術

固体電解質燃料電池はセル構成材がすべて固体であるため、電極・電解質界面の密着性を良好に保つことが困難であり、特にペロブスカイト型酸化物の焼成体である酸化剤極は、電解質との密着

性が悪く熱サイクルによって剥離する場合があった。更にニッケルーシルコニアサーメットからなる燃料極は、高温還元雰囲気下での使用によりシンタリングによる収縮が進行し、界面でのはがれが生ずるなど長期安定性に欠けるという問題があった。

## (ハ) 発明が解決しようとする課題

この発明は電解質板と各極との密着性を改善すると共に燃料極における収縮を抑制し、極板反応面積の低下を防止するものである。

## (ニ) 課題を解決するための手段

この発明はシルコニアを主体とする固体電解質板各面に、ニッケルーシルコニアサーメットよりなる燃料極とペロブスカイト型酸化物よりなる酸化剤極とを形成してなる燃料電池において、前記電解質板の前記各極と接する界面に、予めエッチング処理により数μ乃至数10μの微細な凹凸を形成したものである。

## (ホ) 作用

この発明では電解質板自体をエッチングして形

成した微細な凹凸が、極板との密着性を向上して反応界面の拡大をはかると共に燃料極の高温還元雰囲気中での運転にもとづく界面方向の収縮を抑制する役目を果たして界面でのハガレを防止する。

#### (ヘ) 実施例

電解質板は市販の 3 mol Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 部分安定化 ZrO<sub>3</sub> 板(厚さ 0.12mm)を使用し、その表面に微細な凹凸を形成する為、20% 硫酸水溶液を 50℃ に保ったエッティング液に 10 分間浸漬した。その後水洗し 150℃ で 2 時間乾燥した。

エッティング後電解質板(1)の表面状態を顕微鏡で確認したところ第 1 図に示すよう初期表面に対し、数  $\mu\text{m}$  ~ 数 10  $\mu\text{m}$  の深さの凹凸が全面に形成されていることがわかった。

この電解質板(1)の片面に、ペロブスカイト型酸化物例えば La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Sr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MnO<sub>2</sub> 粉末とテレピン油を混合したスラリーを塗布した。塗布法としては数回繰り返しキャスティングすることにより凹凸部に完全に浸透させ所定の厚みとして後空气中

は見られず、これは電解質板の凹凸部が面方向の収縮を抑制するよう働いたものと思われる。一方酸化剤極については従来セルに比し本発明セルの密着性が良好に保たれていた。

尚、本実施例ではエッティング液として硫酸水溶液を採用したが、この他フッ化水素酸水溶液でも使用できる。

#### (ト) 発明の効果

本発明によれば固体電解質板の各極と接する界面に予めエッティング処理により微細な凹凸が形成されているので、各極との密着性を向上して反応界面の拡大を防ぐことができると共に、前記凹凸が Ni-ZrO<sub>3</sub> サーメットからなる燃料極の高温還元雰囲気中での運転に基づく界面方向の収縮を抑制する役目を果たし界面でのハガレを防止することができるなど、長期運転における固体電解質燃料電池の特性改善が達成される。

#### 4. 図面の簡単な説明

第 1 図は本発明固体電解質電池における単セルの要部を顕微鏡的に拡大した模式図、第 2 図は同

1100℃ で 24 時間焼き付けて厚み 0.1mm の酸化剤極(2)を形成した。ついで電解質板(1)のもう一方の面に、ニッケルとシリコニア(8 mol Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 安定化)の混合粉末(Ni/ZrO<sub>3</sub> = 4 / 6 vol%)に前記と同様テレピン油を加えて調製したスラリーを塗布し、空気中 80℃ 1 時間熱処理し、半乾燥状態で厚み 0.1mm の燃料極(3)を形成した。この燃料極(3)は、単セルに組立て後所定の条件にて 1000℃ まで昇温する過程で Ni-ZrO<sub>3</sub> サーメットとして焼き付けられる。

第 2 図は単セルを 300mA/cm<sup>2</sup> で運転させた場合の特性を示す。図で実線は本発明セル、点線は未処理の電解質板を用いた従来セルの場合である。各セルとも初期特性に余り差は見られないが従来セルでは時間の経過と共に低下するに対し、本発明セルでは比較的安定した特性を維持する。

セル分解後、各極を SEM 写真により調べた所、燃料極については従来セルでかなり収縮が進んでおり、部分によっては電解質板界面でのハガレが確認されたが、本発明セルでは収縮やはがれ

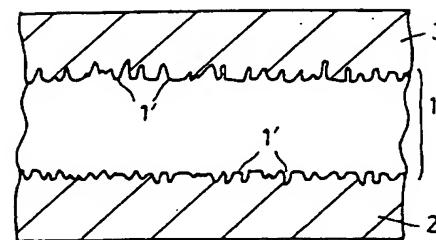
上単セルの放電特性比較図である。

1 : 電解質板、1' : 微細な凹凸、2 : 酸化剤極、3 : 燃料極。

出願人 三洋電機株式会社

代理人 弁理士 西野卓嗣(外 2 名)

第1図



第2図

